

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157735

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C08L101/12

C08L 33/24

C08L 35/00

C08L 57/00

C08L 83/04

C08L 85/00

(21)Application number : 06-303427

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 07.12.1994

(72)Inventor : OKUBO TAKESHI
TANJI HIROAKI

(54) PRODUCTION OF ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an organic/inorganic composite polymer improved in transparency by subjecting an organic/inorganic composite material containing a metal oxide obtained by performing the hydrolysis and subsequent dehydrative condensation of a metal alkoxide in the presence of an organic monomer and an organic monomer to a polymerization treatment.

CONSTITUTION: An organic monomer (e.g. (meth)acrylamide) in an amount of 10 pts.wt. selected from monomers having amide bonds, imide bonds, urethane bonds or urea bonds and 10-4-40 pts.wt. alkoxide of a metal selected from Si, Ti, Zr, etc., (e.g. silicon tetraoxide) are dissolved in a 1-4C alcohol solvent, a catalyst (e.g. 1×10^{-1} to 10 N aqueous ammonia solution) is added to the solution, and the resultant mixture is subjected to hydrolysis and dehydrative condensation at 25-150° C. The alcohol, water and NH₃ are distilled off to obtain an organic/inorganic composite material containing the metal oxide and the organic monomer. A mixture formed by adding a radical polymerization initiator to the composite material is poured into a mold and polymerized by heating to a predetermined temperature to obtain an organic/inorganic composite polymer molding being small in the dependency of a coefficient of linear thermal expansion and a refractive index on temperature and having excellent transparency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3419570

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157735

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 L 101/12	L T B			
33/24	L J V			
35/00	L J W			
57/00	L M H			
83/04	L R Y			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-303427	(71) 出願人	000113263 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月7日	(72) 発明者	大久保 毅 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
		(72) 発明者	丹治 宏彰 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中村 静男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機-無機複合ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 成形性に優れ、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、かつ透明性、耐熱性が高い有機-無機複合ポリマーの製造方法を提供する。

【構成】 有機モノマーの存在下で、金属アルコキサイドを酸または塩基を触媒として加水分解、脱水縮合させ、得られた金属酸化物を有機モノマーとともに含む有機-無機複合体を重合処理することを特徴とする有機-無機複合ポリマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機モノマーの存在下で、金属アルコキサイドを酸または塩基を触媒として加水分解、脱水縮合させ、得られた金属酸化物を有機モノマーとともに含む有機-無機複合体を重合処理することを特徴とする有機-無機複合ポリマーの製造方法。

【請求項2】 有機モノマーがラジカルまたはカチオン重合可能な有機モノマーである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ラジカルまたはカチオン重合可能な有機モノマーが、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合および尿素結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含有する有機モノマーである、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 金属アルコキサイドが、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムおよびゲルマニウムのアルコキサイドから選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 有機モノマー10重量部に対して金属アルコキサイドを 10^{-4} ～40重量部用い、酸または塩基の濃度を 1×10^{-10} ～10N、金属アルコキサイドに対する水のモル比を2～20、反応温度を25～150℃にして加水分解、脱水縮合を行なう、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項に記載の方法により得られた光学部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機-無機複合ポリマーの製造方法に関する。本発明で得られる有機-無機複合ポリマーは、レンズ、プリズム、情報記録用基板、フィルター、回折光学素子などの光学部品に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来、光学用プラスチック材料としてポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン（PS）、ポリカーボネート（PC）、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体（CR-39）が主として用いられてきた。光学用ポリマーは高耐候性、低吸水性、高耐熱性、低複屈折性であることが望まれており、近年、上記ポリマーと比較し、耐候性を高めたエポキシ樹脂が特公平6-840号公報に、そして吸水率を低くした共役ジエン系ポリマー及びその水素添加物が特公平6-37530号公報に開示されている。また吸水率を低くし耐熱性を高めた（メタ）アクリル樹脂及びマレイミド共重合体が特公平6-15579号公報及び特開平6-136058号公報に開示されている。さらに複屈折を低くしたポリカーボネート誘導体及びポリエステル誘導体の特公平6-45678号公報及び特開平6-43302号公報に開示されている。

【0003】有機ポリマーは一般に、Tgより低い温度

域で線膨張係数の温度依存性（ dl/dT ）及び屈折率の温度依存性（ dn/dT ）の絶対値がいずれも $5 \sim 45 \times 10^{-5}/K$ の範囲であり、上記特許公報に開示された有機ポリマーの dl/dT および dn/dT の値も上記の数値範囲（ $5 \sim 45 \times 10^{-5}/K$ ）にある。従って、これらの有機ポリマーを、高精度に光学設計された光学部品、例えば非球面レンズや回折光学素子などに用いる場合、温度変化により寸法や屈折率が変化して光学的な精度が許容範囲を超えるといった問題がある。この問題を解決するためには、 $3 \times 10^{-5}/K$ 以下の値の線膨張係数の温度依存性及び同じく $3 \times 10^{-5}/K$ 以下の値の屈折率の温度依存性を有するポリマーが必要である。

【0004】このためには、線膨張係数の温度依存性及び屈折率の温度依存性の小さい無機物をポリマーに混合することが考えられ、無機微粒子を分散させたモノマーを重合させて得た複合ポリマーが特開平4-254406号公報に、そしてアミド結合含有非反応性ポリマー溶液中で金属アルコキサイドを加水分解することにより得られる複合ポリマーが特開平3-212451号公報及び特開平5-254819号公報にそれぞれ提示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平4-254406号公報に記載の複合ポリマーは、あらかじめ調製された無機微粒子を用いて得られたものであるため、無機微粒子が均一に1次粒子として分散しにくく、入射光の散乱が起き、透明性が低下しやすい問題がある。またこの複合ポリマーは無機微粒子を含んでいるにも拘らず、線膨張係数が無機微粒子を含まないポリマーのそれと大差がない。

【0006】また特公平3-212451号公報及び特開平5-254819号公報記載の複合ポリマーは、溶媒の蒸発乾固により単離されるため、その過程で著しい体積収縮が起き、精密成形には不適當である。またこの複合ポリマーの製造においては、あらかじめ調製されたアミド結合含有非反応性ポリマーを用いているため、得られた複合ポリマーが水溶性もしくは高い吸水性を有し、光学材料として用いるには不適當である。このアミド結合含有非反応性ポリマーは、共重合、架橋等による改質により、それらの性質を変えることは実質的に不可能である。

【0007】本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、成形性に優れ、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、かつ透明性、耐熱性が高く、光学部品として好ましく用いられる有機-無機複合ポリマーの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目標を達成するためになされたものであり、有機モノマーの存在

下で、金属アルコキサイドを酸または塩基を触媒として加水分解、脱水縮合させ、得られた金属酸化物を有機モノマーとともに含む有機-無機複合体を重合処理することを特徴とする有機-無機複合ポリマーの製造方法を要旨とする。

【0009】以下本発明を詳説する。

【0010】本発明の有機-無機複合ポリマーの製造方法においては、先ず有機モノマーの存在下で、金属アルコキサイドを酸または塩基を触媒として加水分解し、脱水縮合する工程を実施する。この加水分解、脱水縮合工程により金属アルコキサイドは、金属水酸化物となった後、脱水縮合、ゲル化して金属酸化物ゲルとなる。一方、有機モノマーは、この工程において実質的に反応せず、モノマーの状態を維持している。

【0011】本発明で用いる金属アルコキサイドは、水と反応することにより金属酸化物ゲルとなる、いわゆるゾルーゲル反応をするものが選ばれる。金属アルコキサイドの具体例としては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ などのケイ素アルコキサイド、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのチタンアルコキサイド、 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのジルコニウムアルコキサイド、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ などのアルミニウムアルコキサイド、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などのゲルマニウムアルコキサイド、 $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの鉛アルコキサイドが挙げられる。また上記例示の金属アルコキサイドの部分加水分解物も本発明で用いる金属アルコキサイドに含まれる。

【0012】本発明で用いる有機モノマーはラジカルまたはカチオン重合可能な有機モノマーが好ましく、アミド結合、イミド結合、ウレタン結合および尿素結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含有する有機モノマーが特に好ましい。

【0013】このような有機モノマーのうち、ラジカル重合可能な有機モノマーの具体例としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド誘導体、(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン、(メタ)ウレタンアクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレートとイソシアネートとの付加体などが挙げられる。ここで(メタ)アクリルアミドとは、メタクリルアミドとアクリルアミドの両者を、また(メタ)アクリレートとは、メタクリレートとアクリレートの両者を示す。

【0014】一方、上記有機モノマーのうち、カチオン重合可能なモノマーとしては、重合官能基としてエポキシ環、ビニルエーテル結合、オルトスピロ環を有する化

合物が挙げられる。

【0015】また上記必須有機モノマーとともに、任意有機モノマーを、得られるポリマーの改質のために用いてもよく、この種の任意有機モノマーは、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合を有していてもいなくてもよい。但し、この任意有機モノマーは、その重合様式(ラジカル重合、カチオン重合)が上記必須モノマーと同一でなければならない。

【0016】このような任意有機モノマーの具体例としては、必須モノマーがラジカル重合性モノマーの場合、メチル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカニル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3, 3, 3-トリフロロエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、必須モノマーがカチオン重合性モノマーの場合、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0017】有機モノマー存在下での金属アルコキサイドの反応は次のように行なわれる。上記の金属アルコキサイドと有機モノマーをアルコール溶液にし、この溶液に酸または塩基を加え、金属アルコキサイドを水と反応させる。用いるアルコールとしては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の1価アルコールが、触媒である酸としては塩酸、フッ酸、硝酸などの酸が、触媒である塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミンなどの塩基が用いられる。この水との反応により金属アルコキサイドは金属水酸化物となった後、脱水縮合、ゲル化して金属酸化物ゲルとなる。この一連の反応は一般にゾルーゲル反応と言われている。一方、有機モノマーは実質的に反応していないので、有機モノマーと金属酸化物ゲルの混合物(有機-無機複合体)のアルコール溶液が得られる。

【0018】上記ゾルーゲル反応において、用いる金属アルコキサイドの量は有機モノマー10重量部に対して10⁻⁴ ~ 40重量部、酸または塩基の濃度は1×10⁻¹⁰ ~ 10N、金属アルコキサイドに対する水のモル比は2~20、反応温度は25~150℃とするのが好ましい。これらの反応条件以外の条件でゾルーゲル反応を行うと、生成する金属酸化物ゲルが巨大粒子化し、白濁した有機-無機複合ポリマーが得られたり、ゾルーゲル反応が十分進行せず特性の不安定な有機-無機複合ポリマーが得られることがあり、光学用途に適切な有機-無機複合ポリマーが得られないことがある。

【0019】本発明の有機-無機複合ポリマーの製造方法においては、上記のようにして得られた有機-無機複合体を次に重合処理する。この重合処理により有機モノマーは重合して目的とする有機-無機複合ポリマーが得られる。

【0020】有機モノマーがラジカルまたはカチオン重合可能な有機モノマーである場合には、有機-無機複合

10

20

30

40

50

体のアルコール溶液にラジカルまたはカチオン重合開始剤を加え、加熱または光照射を行い溶液重合することにより有機-無機複合ポリマーが得られる。また、有機-無機複合体のアルコール溶液から蒸留でアルコールを除いたものに、ラジカルまたはカチオン重合開始剤を加え、加熱または光照射を行いバルク重合することにより有機-無機複合ポリマーを得ることもできる。

【0021】三枝らの報告(ジャーナル オブ マクロモレキュルサイエンス-ケミストリー、A28巻、9号、817~829、1991年)によると、アミド結合を有するポリマー溶液中でテトラアルコキシシランのゾルーゲル反応を行った場合、生成したシリカゲルは、シリカゲルに部分的に結合しているシラノール基と、ポリマー中のアミド結合のカルボニル基とが水素結合して、安定かつ分子サイズでポリマー中に分散している。このことを、ポリマーからモノマーに拡張して考え、本発明に当てはめると、本発明の有機-無機複合ポリマーの製造方法の過程で得られる有機-無機複合体でも金属酸化物ゲルに結合しているシラノール基と、モノマー中のアミド結合、イミド結合、ウレタン結合または尿素結合のカルボニル基とが水素結合して安定にかつ分子サイズでモノマー中に分散しており、さらにこの有機-無機複合モノマーを重合処理して得られる有機-無機複合ポリマーでも同様に金属酸化物ゲルに結合しているシラノール基と、ポリマー中のアミド結合、イミド結合、ウレタン結合または尿素結合のカルボニル基とが水素結合して安定にかつ分子サイズでポリマー中に分散していると推定される。

【0022】従って本発明で得られた有機-無機複合ポリマーは、その優れた分散状態の故に、あらかじめ調製された無機微粒子をポリマー中に分散させて得た従来の複合ポリマーよりも、安定かつ透明である。そして、このような分子サイズでの分散に由来するものと思われるが、本発明で得られた有機-無機複合ポリマーは、従来の有機ポリマーや無機微粒子を分散させたポリマーに比して熱膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、しかもガラス転移温度が高められたものとなり耐熱性に優れている。

【0023】また本発明の有機-無機複合ポリマーの製造方法においては、上述のように、その中間過程で得られる有機-無機複合体において既に金属酸化物ゲルがモノマー中に安定かつ分子サイズで分散しており、この優れた分散状態は、上記有機-無機複合モノマーの重合処理操作においても保持されるので、得られる有機-無機複合ポリマーにおいても金属酸化物ゲルがポリマー中に安定かつ分子サイズで分散している。

【0024】本発明で得られた有機-無機複合ポリマーは、光学用プラスチック材料として光学部品に好適に用いられる。

【0025】以下、この有機-無機複合ポリマーを用い

た光学部品の製造例について説明する。

【0026】有機-無機複合ポリマーの製造に用いた有機モノマーが熱硬化性モノマーである場合、有機-無機複合体のアルコール溶液からアルコールを除いた後、バルク注型重合により光学部品が得られる。この際、得られた光学部品は、注型用の型を全て除き、有機-無機複合ポリマー単体の状態で、または一部の型は除き、一部の型が有機-無機複合ポリマーと接着された状態で用いることができる。後者の状態で有機-無機複合ポリマーを用いる場合、注型前に、接着される型の表面にシランカップリング剤処理を施しておくことが望ましい。

【0027】有機-無機複合ポリマーが熱可塑性である場合、射出成型により光学部品が得られる。

【0028】光学部品を改質するために、有機-無機複合ポリマーを製造するに際し、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、染料、その他の添加剤を、有機-無機複合モノマーあるいはそのアルコール溶液に加えてもよい。

【0029】

【実施例】以下に実施例を比較例と対比しつつ示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で得られたポリマーの評価を以下のようにして行った。

【0030】1. 成形性

所定の曲率半径を有するモールドを用いて、実施例1~7及び比較例1の場合は注型重合、実施例8、9及び比較例3の場合は射出成形、比較例2の場合は溶媒蒸発によりポリマー成形体を得た。この成形体の形状を観察及び測定し、モールドの表面、形状を転写しているものを成形性良好とし、そうでないものを成形不良とした。

【0031】2. 線膨張係数の温度変化 ($d l / l d T$)

(株)マック・サイエンス社製のTMA装置を用いて、ポリマーサンプルを加重5g、昇温速度5K/分で加熱したとき、室温から50℃の間での寸法変化量から求めた。

【0032】3. 屈折率の温度変化 ($d n_D / d T$)

(株)アタゴ社製アッベ屈折率計を用いて、厚み0.5mmのポリマーサンプルの n_D を所定の温度で測定し、室温から50℃の間での屈折率の変化量から求めた。

【0033】4. ガラス転移点 (T_g)

(株)東洋精機製作所製の動的粘弾性測定装置を用いて、ポリマーサンプルを10Hz、昇温速度2K/分で加熱したとき、 $\tan \delta$ が極大を示す温度をガラス転移点(T_g)とした。

【0034】5. 光線透過率 (T%)

(株)日立製作所社製の分光光度計を用いて、厚み0.5mmのポリマーサンプルの550nmにおける透過率(T%)を測定した。

【0035】(実施例1) N, N-ジメチルアミノプロ

ビルアクリルアミド 12.0 g、テトラエトキシシラン (TEOS) 4.8 g およびエチレングリコールジメタクリレート (EDMA) 1.1 g をメタノール 55 ml に溶解し、この溶液に 0.7 N-アンモニアを 3.3 ml 加え、25℃にて 48 時間攪拌した。反応混合物からアルコール類、水、アンモニアを留去し、ケイ素酸化物とともに有機モノマーを含む有機-無機複合体を得た。この複合体にアゾビスジメチルバレロニトリル 0.1 g を加えて得た均一混合物を、モールドに注型し、40~100℃を 15 時間、100~120℃を 6 時間で加熱した。得られたポリマーを離型して取り出し、本発明の有機-無機複合ポリマーからなるレンズを得た。このレンズは、モールドの面、形状を正確に転写しており、成形性は良好であった。また、このレンズの d_l / l dT、 d_{no} / dT 、 T_g 、 $T\%$ は、表 1 に示すようにそれぞれ 1.1×10^{-5} K、 -1.4×10^{-5} /K、 118°C 、 94.2% であり、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、耐熱性と透明性が高かった。

【0036】(実施例 2) U-4HA (新中村化学工業 (株) 製ウレタンアクリレート) 13.5 g および TEOS 2.0 g をメタノール 23 ml に溶解し、この溶液に 5 N-塩酸を 1.2 ml 加え、密閉した耐圧容器内で 80℃にて 1 時間攪拌した。反応混合物からアルコール類、水、塩酸を留去し、ケイ素酸化物と有機モノマーを含む有機-無機複合体を得た。この複合体に 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.272 g を加えて得た均一混合物を、ガラス製モールドに注型し、高圧水銀灯で $35 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照射強度の紫外線を 10 分間照射した。得られたポリマーを離型して取り出し、本発明の有機-無機複合ポリマーからなるレンズを得た。このレンズは、モールドの面、形状を正確に転写しており、成形性は良好であった。また、このレンズの d_l / l dT、 d_{no} / dT 、 T_g 、 $T\%$ は、表 1 に示すようにそれぞれ 1.6×10^{-5} K、 -1.6×10^{-5} /K、 138°C 、 96.6% であり、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、耐熱性と透明性が高かった。

【0037】(実施例 3) 2 モルのグリシジルアルコールと 1 モルの 4,4'-ジイソシアナートビスシクロヘキサンの付加生成物 20.6 g および TEOS 2.4 g をメタノール 89 ml に溶解し、この溶液に 0.01 N-アンモニアを 0.2 ml 加え、25℃にて 38 時間攪拌した。反応混合物からアルコール類、水、アンモニアを留去し、ケイ素酸化物と有機モノマーを含む有機-無機複合体を得た。この複合体にジフェニル (フェニルサルファイド-4-イル) スルフォニウムボロンテトラフロライド 0.52 g を加えて得た均一混合物を、ガラス製モールドに注型し、高圧水銀灯で $35 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照射強度の紫外線を 15 分間照射した。得られたポリマーを離型して取り出し、本発明の有機-無機複合ポリマ

ーからなるレンズを得た。このレンズは、モールドの面、形状を正確に転写しており、成形性は良好であった。また、このレンズの d_l / l dT、 d_{no} / dT 、 T_g 、 $T\%$ は、表 1 に示すようにそれぞれ 0.86×10^{-5} K、 -0.92×10^{-5} /K、 165°C 、 91.3% であり、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、耐熱性と透明性が高かった。

【0038】(実施例 4) N,N-ジメチルアクリルアミド 21.8 g、スチレン 3.6 g、N-フェニルマレイミド 2.4 g および TEOS 5.7 g をメタノール 85 ml に溶解し、この溶液に 5 N-塩酸を 3.8 ml 加え、密閉した耐圧容器内で 80℃にて 2 時間攪拌して、ケイ素酸化物と有機モノマーを含む有機-無機複合体を得た。この複合体にベンゾイルパーオキシド 0.03 g を加え、密閉容器内で 60℃において 4 時間加熱した、析出した粘稠体を取り出しメチルスルフォキシドに溶解し、その溶液を大過剰のメタノールに滴下し、白色固体であるポリマーを再沈殿させた。このポリマーをろ別し、真空乾燥させ本発明の有機-無機複合ポリマーからなる光学用プラスチック材料を得た。この材料を射出成型し得られたレンズは、モールドの面、形状を正確に転写しており、成形性は良好であった。また、このレンズの d_l / l dT、 d_{no} / dT 、 T_g 、 $T\%$ は、表 1 に示すようにそれぞれ 1.6×10^{-5} K、 -1.4×10^{-5} /K、 112°C 、 91.9% であり、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、耐熱性と透明性が高かった。

【0039】(実施例 5~10) 表 2 に示した有機モノマーおよび金属アルコキシドを用い、ゾルーゲル反応条件を適宜変更した以外は、ラジカル重合性モノマーの加熱による重合の場合は実施例 1、紫外線照射による重合の場合は実施例 2、カチオン重合性モノマーの紫外線照射による重合の場合は実施例 3、ラジカル重合性モノマー溶液の加熱による重合の場合は実施例 4 と同様の操作を行い、本発明の有機-無機複合ポリマーからなるレンズを得た。これらのレンズは、モールドの面、形状を正確に転写しており、成形性は良好であった。また、これらのレンズは表 2 の d_l / l dT、 d_{no} / dT 、 T_g 、 $T\%$ の値が示すように、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が小さく、耐熱性と透明性が高かった。

【0040】(比較例 1) グリセリルメタクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートの付加物であるウレタンメタクリレート 10 g、コロイダルシリカ (AEROSIL 200、日本アエロジル (株) 製) 0.2 g の混合物をロールミルで 100 時間攪拌した。この分散体に 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.131 g を加えて得た混合物を、ガラス製モールドに注型し、高圧水銀灯で $35 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照射強度の紫外線を 10 分間照射した。得られたポリマーを離型して取り

出し、有機-無機複合ポリマーからなるレンズを得た。このレンズは、モールドの形状を有効に転写していたものの、モールドの面には無数の細かい凹凸が表面にあり、成形性は不良であった。また、このレンズの $d l / l d T$ 、 $d n_D / d T$ 、 $T g$ 、 $T \%$ は、表3に示すようにそれぞれ $1.7 \times 10^{-5} / K$ 、 $-1.4 \times 10^{-5} / K$ 、 $89.5^{\circ}C$ 、 78.1% であり、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化は小さいものの、耐熱性と透明性が低かった。

【0041】（比較例2）ポリビニルピロリドン10.0gのメタノール200ml溶液に、TEOS17.3gおよび5N塩酸10.5gを加え、この混合物を80℃で1時間加熱した。この反応溶液を所定の曲率半径を有するモールド上に流延し、揮発性成分を蒸発させ、ポリマーを単離した。モールド側のポリマー表面は、モールド面にはないしわや小さな空孔が観察され、その形状はモールドの形状を転写しておらず、成形性は不良であった。またこのポリマーの $d l / l d T$ 、 $d n_D / d T$ 、 $T g$ 、 $T \%$ は、表3に示すようにそれぞれ $2.1 \times 10^{-5} / K$ 、 $-1.8 \times 10^{-5} / K$ 、 $103^{\circ}C$ 、 90.1% であり、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化は小さいものの、耐熱性と透明性がやや低かった。

【0042】（比較例3）ポリイソブレン（シス-1,4-構造単位86%、トランス-1,4-構造単位12%、3,4-構造単位2%、重量平均分子量20万）の6%トルエン溶液1000gを2リットルのガラス製セ

パラブルフラスコに入れ、系を窒素置換した後、攪拌下に85℃でp-トルエンスルホン酸2.5gを加えた。

5時間攪拌した後、反応混合物に250gの水を加え、反応を停止した。静置後、分離した油分を250gの水で5回洗浄した。この油分を2,6-ジ-tert-ブチルフェノール1%を含む大過剰のメタノールに投入し、ポリマーを回収し、このポリマーを減圧乾燥した。得られたポリマーのシクロヘキサン5%溶液400gを、1リットルのオートクレーブに仕込み、そこへ5%のパラジウムを担持させたカーボン触媒2gを加えた。オートクレーブを窒素置換後、攪拌しながら120℃に加熱した。オートクレーブの温度が一定になったところで、水素圧を70気圧にし、反応により消費した水素を補充しながら8時間反応させた。触媒をろ別した反応混合物を多量のアセトン-イソプロパノール（1/1）混合溶媒中に投入し、ポリマーを回収し、このポリマーを減圧乾燥した。このポリマーを射出成型し得られたレンズは、モールドの面、形状を正確に転写しており、成型性は良好であった。しかし、このレンズの $d l / l d T$ 、 $d n_D / d T$ 、 $T g$ 、 $T \%$ は、表3に示すようにそれぞれ $9.8 \times 10^{-5} / K$ 、 $-10.2 \times 10^{-5} / K$ 、 $70^{\circ}C$ 、 93.4% であり、線膨張係数の温度変化及び屈折率の温度変化が大きく、耐熱性が低かった。

【0043】

【表1】

【0044】

表 1

実施例 No.	有機モノマー (重量部)	金属アルコキシサイド (重量部)	重合/成型方法	成形性	dl/dT ($10^{-3}/K$)	dn/dT ($10^{-5}/K$)	Tg ($^{\circ}C$)	T (%)
1	DAPA (12.0) EDMA (1.1)	Si(OEt) ₄ (4.8)	熱重合/注型	良好	1.1	-1.4	118	94.2
2	U-4HA (13.5)	Si(OEt) ₄ (2.0)	光重合/注型	良好	1.6	-1.6	138	96.6
3	EPU-1 (20.6)	Si(OEt) ₄ (2.4)	光重合/注型	良好	0.86	-0.92	165	91.3
4	DMAA (21.8) ST (3.6) PM (2.4)	Si(OEt) ₄ (5.7)	熱重合/射出成形	良好	1.6	-1.4	112	91.9
5	UM-1 (11.8) CHMA (0.6)	Si(OEt) ₄ (3.9)	光重合/注型	良好	2.6	-2.1	142	95.6

【表2】

表 2

実施例 No.	有機モノマー (重量部)	金属アルコキサイド (重量部)	重合/成型方法	成形性	dl/dT ($10^{-5}/K$)	dn/dT ($10^{-5}/K$)	Tg ($^{\circ}C$)	T (%)
6	UM-2 (15.7) TCUMA (1.8)	Ti(OEt) ₄ (0.16)	熱重合/注型	良好	0.7	-0.6	124	93.4
7	URA (1.6) BZMA (18.3)	Zr(OEt) ₄ (0.2)	熱重合/注型	良好	1.3	-1.4	162	94.4
8	EPU-2 (18.3) EP-828 (1.9)	Ti(OEt) ₄ (3.1)	熱重合/注型	良好	1.7	-1.6	154	90.5
9	ACMO (12.5) MMA (0.9) SFMA (0.7)	Al(OEt) ₃ (1.3)	熱重合/射出成形	良好	2.2	-1.8	133	97.6
10	U-4HA (8.9)	Si(OEt) ₄ (32.6)	光重合/注型	良好	0.4	-0.2	133	92.5

【0045】

【表3】

表 3

比較例 No.	ポリマ-材料	成形性	dl/dT ($10^{-3}/K$)	dn/dT ($10^{-3}/K$)	T_g ($^{\circ}C$)	T (%)
1	UM-1/AEROSIL200の複合ポリマ-	不良	1.7	-1.4	89.5	78.1
2	PVP/シリカガルの複合ポリマ-溶液	不良	2.1	-1.8	103.2	90.1
3	共役ジエン系ポリマ-水素添加物	良好	9.8	-10.2	70	93.4

【0046】

40

(表1～3の略号の説明)

DAPA	N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド
EDMA	エチレングリコールジメタクリレート
U-4HA	新中村化学工業(株)製ウレタンアクリレート
UM-1	1, 6-ジイソシアネートヘキサンと2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加生成物
UM-2	イソフォロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加生成物
CHMA	シクロヘキシルメタクリレート
TCA	トリシクロ [5, 2, 1, 0 ^{2.6}] デカニルアクリレート

17

18

E P U-1	グリシジルアルコールと 4, 4'-ジイソシアナートビスクロ ヘキサンの付加生成物
E P U-2	グリシジルアルコールと 1, 3-ビス (イソシアネートメチル) ベンゼンの付加生成物
U R A	エチレンジアミンと 2-イソシアナートエチルメタクリレート の付加生成物
B Z M A	ベンジルメタクリレート
A C M O	アクリロイルモルフォリン
3 F M A	1, 1, 1-トリフロロエチルメタクリレート
E P-828	エピコート 828 (油化シェル社製エポキシ樹脂)
D M A A	N, N-ジメチルアクリルアミド
S T	スチレン
P M	N-フェニルマレイミド
M M A	メチルメタクリレート

【0047】

【発明の効果】本発明で得られた有機-無機複合ポリマ
ーは、成形性が優れ、線膨張係数の温度変化及び屈折率

の温度変化が小さく、かつ透明性、耐熱性が高いので、
レンズ、プリズム、情報記録用基板、フィルター、回折
光学素子などの光学部品に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 08 L 85/00

識別記号
L S A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所